

DELPHION**RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION**

Log Out

Work Files

Saved Searches

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Der

✉ Err

Derwent RecordView: [Expand Details](#) Go to: [Delphion Integrated View](#)

Tools: Add to Work File: Create new Wor

Derwent Title: **New plant growth regulating compsns. - contain phosphonyl enamine cpds.**Original Title: ☒ **DE4029444A1: Phosphonyl-enamine als Pflanzenwuchsregulatoren**Assignee: **CIBA GEIGY AG** Standard company
Other publications from [CIBA GEIGY AG \(CIBA\)...](#)Inventor: **DIEL P; LUDWIG M;**Accession/
Update: **1991-095191 / 199114**IPC Code: **A01N 57/18 ; C07F 9/40 ;**Derwent Classes: **C01;**Manual Codes: **C05-B01G**(P-C bond (cyclo)aliphatic) , **C12-P04**(Growth stimulants, phytohormones)

Derwent Abstract: (DE4029444A) A compsn. for regulating plant growth comprises inert additives such as carriers and wetting agents and a phosphonyl-enamine cpd. of formula (I), its salts or cis or trans isomer: In (I), Q = (A) styryl, naphthyl or phenyl, opt. substd. by: (i) 1-5 halo; (ii) one gp. OCY2O; (iii) one or two of R, (R)2N, 3-6C cycloalkyl, RO, RS, R'O, CN, NO2, carboxyl or ROCO; (iv) one of phenol, phenoxy or which each be substd. by 1-3 halo, R, R' or alkoxy or by OCY2O; (B) 5-6 membered, unsatd. heterocycle, bonded via a carbon atom, contg. one or two N and/or S or O, which is opt. substd. by 1 or 2 halo or R, 1 3-6C cycloalkyl or phenyl or aniline (both opt. substd. by 1-3 halo, R or OR, or OCY2O); R = 1-4C alkyl; R' = 1-4C haloalkyl; R1, R2 = H, 1-6C alkyl, 1-6C haloalkyl, 1-6C hydroxyalkyl, 2-6C alkoxyalkyl, 2-6C alkoxythioalkyl, 3-6C cycloalkyl, 3-6C alkenyl, 3-6C haloalkenyl or 3-6C alkynyl; phenyl or benzyl, both substd. by 1-3 of halo, R, R' or alkoxy; R3, R4 = 1-6C alkyl, 1-6C haloalkyl, 2-6C alkoxyalkyl, 3-6C cycloalkyl, 3-6C alkenyl, 3-6C haloalkenyl, 3-6C alkynyl; phenyl or benzyl, both substd. by R, R' or 1-4C alkoxy; or NR3R4 = a 5 or 6 membered heterocycle cpd. contg. a second N atom or an S or O atom, and opt. substd. by 1 or 2 R or one of phenyl or benzyl (both opt. substd. by 1-3 halo, R, R' or RO); Y = H or halo.

[Dwg.0/0](#)

Family: PDF Patent Pub. Date Derwent Update Pages Language IPC Code
☒ **DE4029444A** * 1991-03-28 199114 German A01N 25/02

Local appls.: DE1991004029444 Filed:1991-09-17 (91DE-4029444)

INPADOC
Legal Status: [Show legal status actions](#)

First Claim: 1. Den Pflanzenwuchs regulierendes Mittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß es neben inerten Zutaten wie Trägerstoffen und Netzmittel als Wirkstoff ein Phosphonyl-enamin der Formel I enthält, worin Q den Styryl-, Naphthyl- oder Phenylrest bedeuten, der unsubstituiert oder 1-5mal

[Show all claims](#)

durch Halogen, einmal durch Methylendioxy-OCY₂O-, wobei Y Wasserstoff oder Halogen ist, oder ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Dialkylamino, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Haloalkoxy, Cyano, Nitro, Carboxyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, einen Phenyl-, Phenoxy- oder Anilinrest, welcher seinerseits ein- bis dreimal durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, Alkoxy oder durch den Methylendioxyrest-OCY₂O- substituiert sein kann; oder Q ist ein ungesättigter, 5-6gliedriger Heterocyclus, der über ein Kohlenstoffatom gebunden ist, ein oder zwei Heteroatome Stickstoff, und/oder Schwefel oder Sauerstoff enthält und der ein- oder zweifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder einmal durch C₃-C₆-Cycloalkyl oder einen Phenyl- oder Anilinrest der seinerseits ein- bis dreimal durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder die Methylendioxygruppe-OCY₂O- substituiert sein kann.

R¹ und R² unabhängig voneinander je Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₂-C₆-Alkoxyalkyl, C₂-C₆-Alkylthioalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Haloalkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, einen Phenyl- oder Benzylrest, der unsubstituiert oder ein- bis dreimal durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl oder Alkoxy, substituiert ist;

R³ und R⁴ unabhängig voneinander je C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₂-C₆-Alkoxyalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Haloalkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, einen Phenyl- oder Benzylrest der unsubstituiert oder ein- bis dreimal durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist;

R³ und R⁴ zusammen mit dem Stickstoffatom auch einen 5-6gliedrigen gesättigten Heterocyclus bilden, der noch ein zweites Stickstoffatom oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom enthalten kann und der unsubstituiert oder ein- oder zweimal durch C₁-C₄-Alkyl oder einmal durch den Phenyl- oder Benzylrest substituiert sein kann, der seinerseits unsubstituiert oder ein bis dreimal durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann, bedeuten, sowie das cis- oder trans-Isomer einer solchen Verbindung oder ein Salz mit einer pflanzenphysiologisch verträglichen Base oder Säure.

Priority Number:

Application Number	Filed	Original Title
CH1989000004002	1989-11-07	
CH1989000003403	1989-09-19	

Related
Accessions:

Accession Number	Type	Derwent Update	Derwent Title
C1991-040699	C		
1 item found			

Title Terms:

NEW PLANT GROWTH REGULATE COMPOSITION CONTAIN PHOSPHONYL ENAMINE COMPOUND

Pricing Current charges

Derwent Searches:	Boolean Accession/Number Advanced
--------------------------	---

Data copyright Thomson Derwent 2003

THOMSON
★

Copyright © 1997-2007 The Tho

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#)

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 4029444 A1

21 Aktenzeichen: P 40 29 444.7
22 Anmeldetag: 17. 9. 90
43 Offenlegungstag: 28. 3. 91

51 Int. Cl. 5:
A01N 57/18

C 07 F 9/40
C 07 F 9/58
C 07 F 9/6503
C 07 F 9/6527
C 07 F 9/6536
// A01N 25/04, 25/02,
25/12, 25/26, 25/08,
25/30, B01F 17/00

DE 4029444 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31
19.09.89 CH 3403/89 07.11.89 CH 4002/89

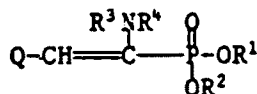
71 Anmelder:
Ciba-Geigy AG, Basel, CH

74 Vertreter:
Zumstein, F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klingseisen, F.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

72 Erfinder:
Maier, Ludwig, Dr., Arlesheim, CH; Diel, Peter J.,
Dr., Riehen, CH

54 Phosphonyl-enamine als Pflanzenwuchsregulatoren

Phosphonyl-enamine eignen sich zur Regulierung des Pflanzenwuchses, insbesondere zur Wuchshemmung in Kulturen von Soja und Sonnenblumen im Sinne einer Verbesserung der Standfestigkeit und Erhöhung des Ertrages. Die Phosphonyl-enamine sind z. T. bekannte Substanzen und entsprechen der Formel I



I

substituiert sein kann, bedeuten, sowie die cis und trans Isomeren dieser Verbindungen und ihre Salze mit pflanzenphysiologisch verträglichen Basen und Säuren.

worin

Q Styryl, den Naphtyl-, den Phenylrest oder einen ungesättigten 5-6gliedrigen Heterocyclus darstellt, die unsubstituiert oder substituiert sein können.

R¹ und R² unabhängig voneinander je Wasserstoff, C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl, C₁-C₆Hydroxyalkyl, C₂-C₆Alkoxyalkyl, C₂-C₆Alkylthioalkyl, C₃-C₆Cycloalkyl, C₃-C₆Alkenyl, C₃-C₆Haloalkenyl, C₃-C₆Alkynyl oder einen Phenyl- oder Benzylrest,

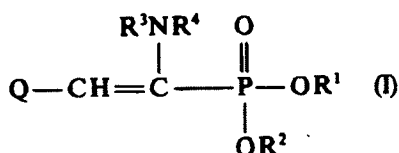
R³ und R⁴ unabhängig voneinander je C₁-C₆Alkyl, C₁-C₆Haloalkyl, C₂-C₆Alkoxyalkyl, C₃-C₆Cycloalkyl, C₃-C₆Alkenyl, C₃-C₆Haloalkenyl, C₃-C₆Alkynyl, einen Phenyl- oder Benzylrest,

R³ und R⁴ zusammen mit dem Stickstoffatom auch einen 5-6gliedrigen oder ungesättigten Heterocyclus bilden, der

DE 4029444 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft Phosphonyl-enamine mit den Pflanzenwuchs regulierenden Eigenschaften, die Herstellung dieser Verbindungen, sowie pflanzenwuchsregulierende Mittel, welche als Wirkstoff diese Phosphonyl-enamine enthalten, sowie die Verwendung dieser Enamine zur Regulierung des Pflanzenwuchses, insbesondere zur Wuchshemmung in Kulturen von Soja und Sonnenblumen im Sinne einer Verbesserung der Standfestigkeit und Erhöhung des Ertrages.

Die erfindungsgemäßen Phosphonyl-enamine entsprechen der Formel I



worin

Q den Styryl-, Naphthyl- oder Phenylrest bedeuten, der unsubstituiert oder 1–5mal durch Halogen, einmal durch Methylendioxy–OCY₂O–, wobei Y Wasserstoff oder Halogen ist, oder ein- oder zweimal durch C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Dialkylamino, C₃–C₆-Cycloalkyl, C₁–C₄-Haloalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, C₁–C₄-Haloalkoxy, Cyano, Nitro, Carboxyl oder C₁–C₄-Alkoxy carbonyl, einen Phenyl-, Phenoxy- oder Anilinrest, welcher seinerseits ein- bis dreimal durch Halogen, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Haloalkyl, Alkoxy oder durch den Methylendioxyrest–OCY₂O– substituiert sein kann; oder Q ist ein ungesättigter, 5–6gliedriger Heterocyclus, der über ein Kohlenstoffatom gebunden ist, ein oder zwei Heteroatome Stickstoff, und/oder Schwefel oder Sauerstoff enthält und der ein- oder zweifach durch Halogen, C₁–C₄-Alkyl oder einmal durch C₃–C₆-Cycloalkyl oder einen Phenyl- oder Anilinrest der seinerseits ein- bis dreimal durch Halogen, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy oder die Methylendioxygruppe–OCY₂O– substituiert sein kann.

R¹ und R² unabhängig voneinander je Wasserstoff, C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₆-Haloalkyl, C₁–C₆-Hydroxyalkyl, C₂–C₆-Alkoxyalkyl, C₂–C₆-Alkylthioalkyl, C₃–C₆-Cycloalkyl, C₃–C₆-Alkenyl, C₃–C₆-Haloalkenyl oder C₃–C₆-Alkynyl, einen Phenyl- oder Benzylrest, der unsubstituiert oder ein- bis dreimal durch Halogen, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Haloalkyl oder Alkoxy, substituiert ist;

R³ und R⁴ unabhängig voneinander je C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₆-Haloalkyl, C₂–C₆-Alkoxyalkyl, C₃–C₆-Cycloalkyl, C₃–C₆-Alkenyl, C₃–C₆-Haloalkenyl, C₃–C₆-Alkynyl, eine Phenyl- oder Benzylrest der unsubstituierten oder ein- bis dreimal durch Halogen, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Haloalkyl oder C₁–C₄-Alkoxy substituiert ist;

R³ und R⁴ zusammen mit dem Stickstoffatom auch einen 5–6gliedrigen gesättigten Heterocyclus bilden, der noch ein zweites Stickstoffatom oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom enthalten kann und der unsubstituiert oder ein- oder zweimal durch C₁–C₄-Alkyl oder einmal durch den Phenyl- oder Benzylrest substituiert sein kann, der seinerseits unsubstituiert oder ein- bis dreimal durch Halogen, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Haloalkyl oder C₁–C₄-Alkoxy substituiert sein kann, bedeuten, sowie das cis- oder trans-Isomer einer solchen Verbindung oder ein Salz mit einer pflanzenphysiologisch verträglichen Base oder Säure.

Phosphonyl-enamine sind bekannt, einige Vertreter und ihre Herstellung wurden z. B. in folgenden Literaturstellen beschrieben:

Angew. Chem. 80 (9) (1968) 364–365

Tetrahedron 37 (1981) 1227–1232

Chem. Ber. 104 (1971) 2021–2024

Synthesis 1977 p. 336–338

Bull. Soc. Chem. Japan 48 (1975) 2103–2105

Die pflanzenwuchsregulierende Wirkung dieser Verbindungen ist bisher unerkannt geblieben. Es werden weitere als Pflanzenwuchsregulatoren wirksame Phosphonyl-enamine, ihre Salze sowie cis/trans-Formen hergestellt und ihre Verwendung beschrieben.

In diesen Definitionen bedeutet Halogen Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

Alkylreste für sich allein oder als Teil eines weiteren Restes können geradkettig oder verzweigt sein und z. B. folgende Reste umfassen Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.- oder tert.-Butyl, n-Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 1-Ethylbutyl, 1,4-Dimethylbutyl etc.

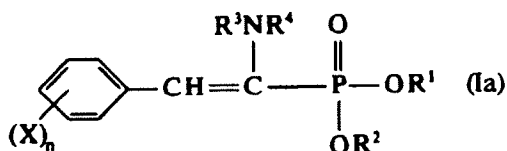
Alkenylreste für sich allein oder als Teil eines weiteren Restes umfassen vorzugsweise Allyl, Methallyl, Butenyl, Butendienyl, Pentenyl, Hexenyl und Hexadienylreste.

Alkynylreste sind vorzugsweise der Propinyl, 1-Methylpropinyl oder der 2-Butinyl oder 3-Butinylrest.

Cycloalkyl umfaßt z. B. die Cyclopropyl-, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexylreste.

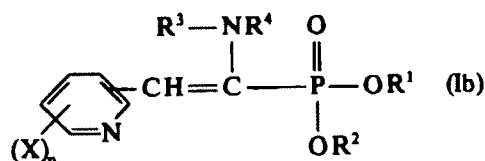
Die durch NR³R⁴ gebildeten heterocyclischen Reste sind gesättigt und bedeuten z. B. Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Morpholin, Thiomorpholin oder Oxazolidin. Die 5–6gliedrigen Heterocyclen Q sind ungesättigt und bedeuten z. B. Pyrrol, Imidazol, Pyrazol, Triazol, Indol, Isoindol oder Indolin, Q kann ferner durch Furan, Pyridin, Thiophen, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, Thiazol oder Oxazol vertreten sein. All diese Reste können unsubstituiert sein.

Unter den Phosphonyl-enaminen der Formel I haben die Verbindungen der Formel Ia



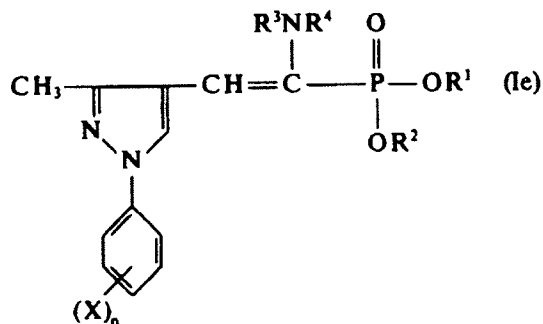
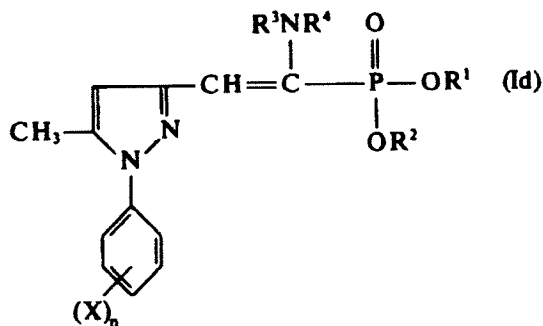
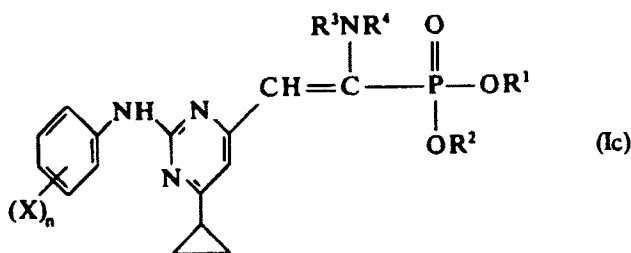
worin n , R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die unter der Formel I gegebene Bedeutung haben und n Null, 1, 2 oder 3 und X Halogen, $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_3 - \text{C}_6$ -Cycloalkyl, $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Haloalkyl, $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkoxy bedeutet, wobei zwei benachbarte X auch die Methylendioxygruppe $-\text{OCY}_2\text{O}-$ worin Y Wasserstoff oder Halogen ist, bedeuten, besonders gute Wirkung als Wuchshemmer gezeigt, vor allem die Verbindungen, in denen n 1 bis 3 und X Halogen, Methyl, Halomethyl, Methoxy, Cyan oder Nitro oder zwei benachbarte X zusammen auch Methylendioxy oder Difluoromethylendioxy oder $n = 1$ und X einen gegebenenfalls durch $(\text{X})_n$ substituierten Phenoxyrest bedeutet.

Gute Wirkung zeigen ebenfalls Verbindungen, die der Formel Ib



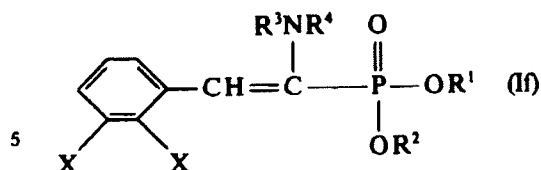
worin n , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und X die oben gegebene Bedeutung haben, besonders die Verbindungen in denen n 1 bis 4 und X Halogen, Methyl, Halomethyl, oder falls $n = 1$ X einen gegebenenfalls durch $(\text{X})_n$ substituierten Phenyl- oder Phenoxyrest bedeuten.

Ebenfalls gute Wuchshemmungswirkung zeigen die Verbindungen der Formeln Ic, Id und Ie



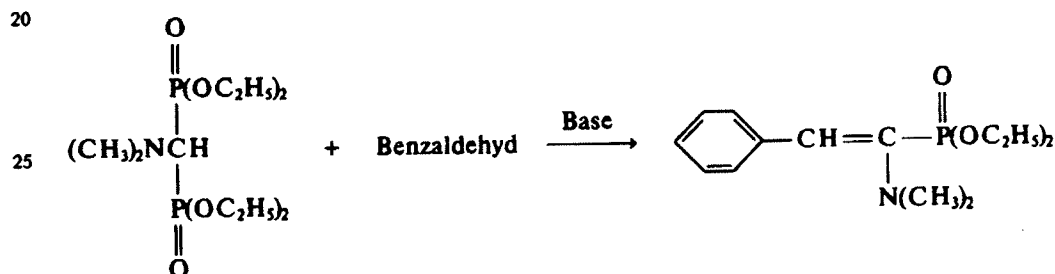
worin n , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und X die oben gegebene Bedeutung haben.

Besonders gute Wuchshemmungswirkung in Soja- und Sonnenblumenkulturen zeigen Verbindungen der Formel If



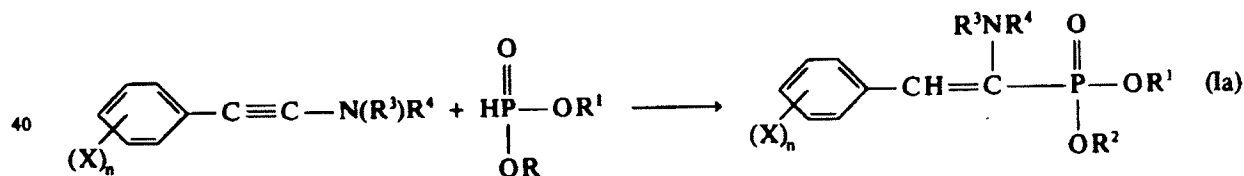
worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben gegebene Bedeutung haben, und X Halogen, Methyl, Halomethyl, Methoxy, Cyan oder Nitro, oder die zwei X zusammen Methylendioxy oder Difluormethylendioxy bedeuten, speziell 1-(2,3-Difluormethylendioxyphenyl)-2-(dimethylamino)ethylen-2-(0,0-diethylphosphonat), 1-(2,3-Dichlorphenyl)-2-(dimethylamino)ethylen-2-(0,0-diethylphosphonat), 1-(2,3-Difluorphenyl)-2-(dimethylamino)ethylen-2-(0,0-diethylphosphonat), 1-(2-Chlor-3-methylphenyl)-2-(dimethylamino)ethylen-2-(0,0-diethylphosphonat), 1-(2,3-Methylendioxyphenyl)-2-(dimethylamino)ethylen-2-(0,0-diethylphosphonat) und 1-(2,3-Difluormethylendioxyphenyl)-2-(dimethylamino)ethylen-2-(0,0-diethylphosphonat).

Die erfindungsgemäße Phosphonyl-enamine können in an sich bekannter Weise, nach der in der Literatur beschriebenen Synthesewegen hergestellt werden. Es kommen z. B. folgende, durch die untenstehenden Schemata erläuterten Verfahren in Betracht.

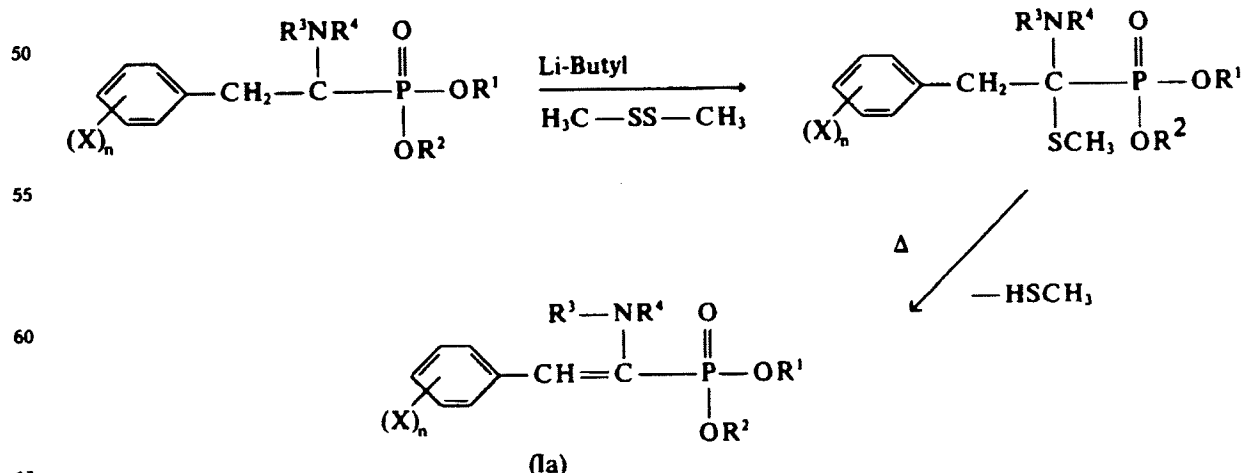


Durch Zusammengeben von Benzaldehyd und Bis-(diethylphosphonat)-(dimethylamino)methan in Gegenwart einer Base, wie z. B. Natriumhydrid oder Butyllithium, in einem Äther erhält man 1-Phenyl-2-dimethylaminoethylen-2-(0,0-diethylphosphonat).

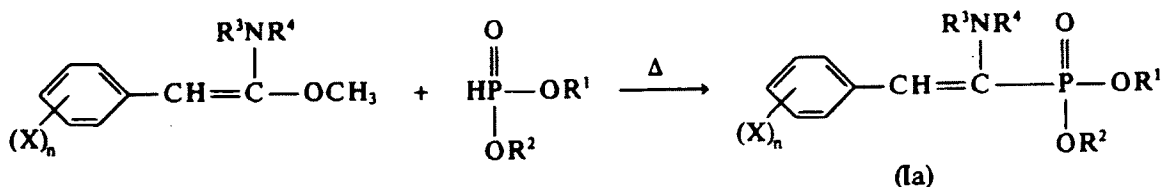
Siehe Angew. Chem. 80 (9) (1968) 364—365 oder Tetrahedron 37 (1981) 1227—1232.



Durch Addition von Phosphorigsäurediestern an Inamine kann man die Phosphonyl-enamine der Formel I im Einstufenverfahren herstellen. Man kann sie durch vorsichtige fraktionierte Destillation in die cis- und trans-Isomeren trennen, siehe Chem. Ber. 104 (1971) 2021—2022.



Ein Aminophenylethylphosphonat wird in Gegenwart einer Base mit Dimethyldisulfid umgesetzt und das thermisch labile N—S-Acetal wird dann durch Erhitzen (Destillieren am Vakuum genügt schon) zum Phospho-



Durch Zusammengeben eines Keton-O,N-acetals mit Dialkylphosphit erhält man in einer exothermen Reaktion die erfindungsgemäßen Phosphonyl-enamine, s. J. Bull. Soc. Chim. Japan 48 (7) (1975) 2103—2105.

Die erfindungsgemäßen Phosphonyl-enamine sind stabile Verbindungen und besitzen wertvolle biologische Eigenschaften. Sie wirken bereits bei geringen Aufwandmengen.

Die Verbindung der Formel I sind Pflanzenwachstumsregulatoren. Pflanzenwachstumsregulatoren sind Substanzen, die in/an der Pflanze argonomisch erwünschte biochemische und/oder physiologische und/oder morphologische Veränderungen bewirken. Ein Wachstumsregulator kann nach der bisherigen Erfahrung mehrere verschiedene Wirkungen haben, je nach Applikationszeitpunkt, Dosierung, Applikationsart oder Umweltbedingungen. Pflanzenwuchsregulierende Substanzen können zum Beispiel das vegetative Wachstum von Pflanzen hemmen. Diese Art der Wirkung ist von Interesse auf Rasenflächen, im Zierpflanzenbau, in Obstplantagen, an Straßenbögen, auf Sport- und Industrieanlagen, aber auch bei der gezielten Hemmung von Nebentrieben wie bei Tabak, im Ackerbau für die Hemmung des vegetativen Wachstums bei Getreide über eine Halmverstärkung zu reduziertem Lager. Ähnlich argonomische Wirkung erreicht man in Raps, Sonnenblumen, Mais und anderen Kulturpflanzen. Des weiteren kann durch Hemmung des vegetativen Wachstums die Anzahl Pflanzen pro Fläche erhöht werden. Ein weiteres Einsatzgebiet von Wuchshemmern ist die selektive Kontrolle von bodendeckenden Pflanzen in Plantagen oder weitreihigen Kulturen durch starke Wuchshemmung, ohne diese Bodendecker abzutöten, so daß die Konkurrenz gegenüber der Hauptkultur ausgeschaltet ist, die agronomisch positiven Effekte wie Erosionsverhinderung, Stickstoffbindung und Bodenlockerung aber erhalten bleiben.

Durch Pflanzenwachstumsregulatoren kann der Ertrag quantitativ (z. B. Latexfluß) oder qualitativ (z. B. Zuckergehalt) beeinflusst werden, die Apikaldominanz kann gebrochen und die Seitentriebbildung gefördert werden (z. B. Zierpflanzen), Blüten- und Fruchtfall können gefördert werden (z. B. Ausdünnen bei Obstbäumen zur Aternanzbrechung, Fruchtabszission bei Oliven zur mechanischen Ernte), die Frucht reife kann mit Wachstumsregulatoren harmonisiert, beschleunigt oder verzögert werden (z. B. Kapselöffnen bei Baumwolle, Reifung von Tomaten oder Bananen).

Mit Wachstumsregulatoren können Pflanzen gegen Umweltstreß wie Trockenheit, Kälte oder Bodensalzgehalt resistenter gemacht werden. Schließlich kann mit Pflanzenwachstumsregulatoren die Entblätterung von Kulturpflanzen zeitlich gezielt induziert werden, so daß die mechanische Ernte in Kulturen wie Baumwolle, Kartoffeln oder Reben erleichtert bzw. ermöglicht wird.

Die vorliegende Erfindung schließt auch die Herstellung agrochemischer Mittel ein, die gekennzeichnet ist durch das innige Vermischen der Aktivsubstanz mit einem oder mehreren hierin beschriebenen Substanzen bzw. Substanzgruppen. Eingeschlossen ist auch ein Verfahren zur Behandlung von Pflanzen, das sich durch Applikation der Verbindungen der Formel I bzw. der neuen Mittel auszeichnet.

Wirkstoffe der Formel I werden üblicherweise in Form von Zusammensetzungen verwendet und können gleichzeitig oder nacheinander mit weiteren Wirkstoffen auf die zu behandelnde Fläche oder Pflanze gegeben werden. Diese weiteren Wirkstoffe sowohl Düngemittel, Spurenelement-Vermittler oder andere das Pflanzenwachstum beeinflussende Präparate sein. Es können aber auch selektive Herbizide, Insektizide, Fungizide, Bakterizide, Nematizide, Molluskizide oder Gemische mehrerer dieser Präparate sein, zusammen mit gegebenenfalls weiteren in der Formulierungstechnik üblichen Trägerstoffen, Tensiden oder anderen applikationsfördernden Zusätzen.

Geeignete Träger und Zusätze können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik zweckdienlichen Stoffen, wie z. B. natürlichen oder regenerierten mineralischen Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde- oder Düngemittel.

Ein bevorzugtes Verfahren zum Aufbringen eines Wirkstoffes der Formel I bzw. eines agrochemischen Mittels, das mindestens einen dieser Wirkstoffe enthält, ist das Aufbringen auf das Blattwerk (Blattapplikation). Anzahl der Applikationen richten sich dabei nach der Art der Wachstumsbeeinflussung. Die Wirkstoffe der Formel I können aber auch über den Erdboden durch das Wurzelwerk in die Pflanzen gelangen (systemische Wirkung), indem man den Standort der Pflanzen mit einer flüssigen Zubereitung trinkt oder die Substanzen in fester Form in den Boden einbringt, z. B. in Form von Granulat (Bodenapplikation). Die Verbindungen der Formel I können aber auch auf Samenkörner aufgebracht werden (Coating), indem man die Körner entweder mit einer flüssigen Zubereitung des Wirkstoffs trinkt oder sie mit einer festen Zubereitung beschichtet. Darüberhinaus sind in besonderen Fällen weitere Applikationsarten möglich, so z. B. die gezielte Behandlung der Pflanzenstengel oder der Knospen.

Die Verbindungen der Formel I werden dabei in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und werden daher z. B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln Granulaten, durch Verkapselungen in z. B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Bestrei-

chen oder Gießen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt. Günstige Aufwandmengen liegen im allgemeinen bei 10 g bis 5 kg Aktivsubstanz (AS) je ha; bevorzugt 100 g bis 2 kg AS/ha, insbesondere bei 200 g bis 600 g AS/ha.

Die Formulierungen d. h. die den Wirkstoff der Formel I und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z. B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatischen Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C₈ bis C₁₂, wie z. B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Ether und Ester, wie Ethanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethyl- oder Ethylether, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle wie epoxidiertes Kokosnußöl oder Sojaöl; oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z. B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürlich Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulaträger kommen poröse Typen wie z. B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z. B. Calcit oder Sand in Frage. Darüberhinaus kann eine Vielzahl von vorgranulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände verwendet werden. Besonders geeignete Zusatzstoffe sind ferner Phospholipide.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen, als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen seien die Alkali-, Erdalkyli- oder gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C₁₀—C₂₂), wie z. B. die Na- oder K-Salze der Öl- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z. B. aus Kokosnuß- oder Talgöl gewonnen werden können. Ferner sind auch die Fettsäuremethyllaurinsalze zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sog. synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazolderivate oder Alkylarylsulfonate.

Die Fettsulfonate oder -sulfate in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen einen Alkalirest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschließt, z. B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches.

Hierbei gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Ethylenoxyd-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazolderivate enthalten, vorzugsweise 2-Sulfonsäuregruppen und einem Fettsäurerest mit 8—22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z. B. die Na-, Ca- oder Triethanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensationsproduktes.

Ferner kommen auch entsprechende Phosphate wie z. B. des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4—14)-Ethylenoxyd-Adduktes in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykoletherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage. Die 3 bis 30 Glykolethergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Polyethylenoxydaddukte an Polypropylenglykol, Äthylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Ethylenglykoleinheiten.

Als Beispiel nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyethoxyethanole, Ricinusölpolyglykolether, Polypropylen-Polyethylenoxydaddukte, Tributylphenoxypolyethoxyethanol, Polyethylenglykol und Octylphenoxypolyethoxyethanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyethylensorbiten wie das Polyoxyethylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quartäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Ethylensulfate vor, z. B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di(2-chlorethyl)ethylammoniumbromid.

Die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind u. a. in folgenden Publikationen beschrieben:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ringwood New Jersey, 1980 Sisely and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chemical Publishing Co., Inc. New York, 1980.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95% Wirkstoff der Formel I, 99,9 bis 1%, insbesondere 99,8 bis 5% eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 25% eines Tensides.

Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der

Regel verdünnte Mittel.

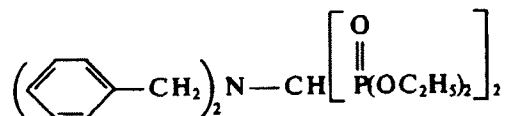
Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

Derartige agrochemische Mittel sind ein Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung, ohne dieselbe zu beschränken. Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Prozente und Teile beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

Herstellung von Dibenzylaminomethylen-bis(diethylphosphonat) Zwischenprodukt



In eine Lösung von 180,2 g (0,8 Mol) Dibenzylformamid in 800 ml CH_2Cl_2 leitet man unter Rühren bei 10–15°C 87 g (10% Überschuß) Phosgen ein und rührt anschließend noch 2 Std. nach. Dann kühlt man die gelb-braune Lösung auf –40°C ab und tropft bei dieser Temperatur 275 ml $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ zu. Anschließend wird die Mischung noch 4 Std. bei Raumtemperatur nachgerührt und der größte Teil des Lösungsmittels bei Normaldruck abdestilliert. Die letzten Reste des Lösungsmittels werden am Rotavap entfernt. Der Rückstand wird molekulardestilliert (bei normaler Hochvakuumdestillation tritt Zersetzung ein). Man erhält 359,4 g (=93%) Titelprodukt, ein farbloses Öl von Sdp. 190–191°C/0,1 Torr.

^1H -NMR (in CCl_4) δ : CH_3 1,3 (t, 12H); CHP_2 3,33 (t, $J_{\text{P-CH}}$ 25 Hz, 1H); OCH_2 , CH_2Ph 4,37 (m, 12H); C_6H_5 7,3 (m, 10H) (ppm).

^{31}P + 20,19 ppm (d, $J_{\text{P-CH}}$ 25,3 Hz, in CDCl_3).

$\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{NO}_6\text{P}_2$ (483,48)

Berechnet:

C 57,14; H 7,30; N 2,90; P 12,81%;

Gefunden:

C 57,43; H 7,43; N 3,05; P 12,71%.

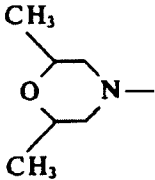
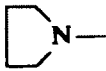
Das als Ausgangsprodukt benötigte Dibenzylformamid wird wie folgt hergestellt:

a) Unter Rühren und Eiskühlung gibt man zu 385 ml Dibenzylamin (2 Mol), gelöst in 1000 ml CHCl_3 , bei 10–15°C langsam 195 ml (2 Mol) wasserfreies Chloral zu. Die Reaktion ist leicht exotherm. Nach 12 stdg. Stehen dampft man das Lösungsmittel ab. Man erhält 450 g (=100%) Dibenzylformamid, das nach dem Umkristallisieren aus Leichtbenzin bei 52–53°C schmilzt (s. Chem. Ber. 19 (1886), 2128).

^1H -NMR (in CDCl_3) δ : CH_2 4,3 und 4,47 (4H); C_6H_5 , 7,4 (m, 10H); CHO 8,47 (s, 1H) (ppm).

In analoger Weise zum Beispiel 1 werden die in der Tabelle 1 aufgeführten Phosphorylaminomethylen-Verbindungen hergestellt.

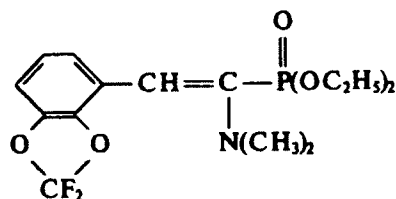
Tabelle 1

$ \begin{array}{c} \text{R}^1\text{N}-\text{CH}\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P(OR)}_2 \end{array}\right]_2 \\ \\ \text{R}^2 \end{array} $			
No	R	NR ¹ R ²	phys. Daten
1.01	C ₂ H ₅	(Benzyl) ₂ N—	Kp 190–191°C/0,1 mm
1.02	C ₂ H ₅	Benzyl N(CH ₃)—	Kp 153–156°C/0,1 mm
1.03	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—	Kp 121–123°C/0,1 mm
1.04	C ₂ H ₅	(C ₂ H ₅) ₂ N—	Kp 110°C/0,1 mm
1.05	C ₂ H ₅		Kp 125°C/0,13 mm
1.06	C ₂ H ₅	(C ₄ H ₉ —n) ₂ N—	Kp 100°C/0,1 mm
1.07	CH ₃	(CH ₃) ₂ N—	Kp 100°C/0,1 mm
1.08	C ₂ H ₅		Kp 100°C/0,13 mm
1.09	C ₃ H ₇ —i	(C ₄ H ₉ —n) ₂ N—	Kp 105°C/0,15 mm
1.10	C ₄ H ₉ —n	(C ₂ H ₅) ₂ N—	Kp 100°C/0,1 mm

Lit.: H. Gross, B. Costilla und L. Haase J. Prakt Chem. 311 (1969) 577; L. Maier Phosphorus and Sulfur 11 (1981) 311.

Beispiel 2

Herstellung von 1-(2,3-Difluormethylenedioxyphenyl)-2-(dimethylamino)ethylen-2-diethylphosphonat



Zu einer Suspension von 4,8 g Natriumhydrid (55–50% in Mineralöl) in 100 ml Dioxan tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur 32,2 g Dimethylaminomethylen-bis(diethylphosphonat) zu. Nach Beendigung der Gasentwicklung tropft man 18,6 g (0,1 Mol) 2,3-(Difluormethylenedioxy)-benzaldehyd dazu. Es tritt eine exotherme Reaktion ein, bei der die Temperatur auf 43°C steigt. Nach Beendigung der Zugabe wird das Reaktionsgemisch eine Stunde am Rückfluß gekocht, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und tropfenweise unter Rühren mit 100 ml Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wird dann dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, eingeeengt und der Rückstand wird mit Petroläther/Äthylacetat 3 : 2 über eine Kieselgelsäure chromatographiert. Man erhält 24,1 g (66,3% der Theorie) Titelprodukt welches nach einer Dünnschichtdestillation als klares Öl anfällt (20,6 g = 56,7% der Theorie), und das E-Struktur besitzt.

¹H-NMR (in CDCl₃) δ: 1,4 (t, CH₃, 6H); 2,7 (d, N(CH₃)₂, 6H); 4,15 (qui, OCH₂, 4H); 6,4 (δ_{PCH} 14 Hz, 1H); 6,8, 7,3 (m, C₆H₃, 3H).

$C_{15}H_{20}F_2NO_5P$ 363,2

Berechnet:

C 49,59%; H 5,55%; N 3,86%; F 10,46%; P 8,53%;

Gefunden:

C 49,5%; H 5,6%; N 3,8%; F 10,4% P 8,5%.

5

In analoger Weise zum Beispiel 2 werden die in der Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen hergestellt.

10

15

20

25

30

35

40

45

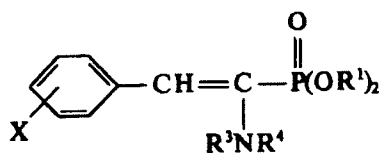
50

55

60

65

Tabelle 2



No	X	R¹	R³NR⁴	phys. Daten	Struktur ³¹P NMR (CDCl₃)
2.01	2,3-OCF₂O—	C₂H₅	(CH₃)₂N—	Oel	E
2.02	H	C₂H₅	(C₂H₅)₂N—	Kp 105/0,07 mm	E 17,4 ppm
2.03	H	C₂H₅	(CH₃)₂N—	Kp 140–145°/0,1 mm	E 17,03 ppm
2.04	4-F	C₂H₅	(CH₃)₂N—	Kp 140–145°/0,06 mm	E 17,03 ppm
2.05	4-F	C₂H₅	(C₃H₇—n)₂N—	Kp 150°/0,03 mm	E 17,49 ppm
2.06	4-F	C₂H₅	BenzylN(CH₃)—	¹H NMR J _{PCH-C} 40 Hz	Z 17,03 ppm
2.07	4-F	C₂H₅	BenzylN(CH₃)—	¹H NMR J _{PCH-C} 14 Hz	E 17,03 ppm
2.08	4-F	C₂H₅	(Benzyl)₂N—	¹H NMR J _{PCH-C} 40 Hz	Z 13,45 ppm
2.09	3,4(OCH₃)₂	C₂H₅	(CH₃)₂N—	Kp 170–172°/0,06 mm ¹H NMR J _{PCH-C} 14 Hz	E
2.10	4-F	C₂H₅	(C₂H₅)₂N—	Kp 128–132°/0,06 mm	E 17,3 ppm
2.11	4-NO₂	C₂H₅	(CH₃)₂N—	¹H NMR J _{PCH-C} 14 Hz	E
2.12	4-C₂H₅	C₂H₅	(CH₃)₂N—	Kp 125°/0,12 mm	E/Z Mischung
2.13	3-CH₃, 4-OCH₃	C₂H₅	(CH₃)₂N—	klares, gelbes Oel	
2.14	2,3-OCH₂O—	C₂H₅	(CH₃)₂N—	Kp 130°/0,08 mm J _{PCH-C} 14 Hz	E
2.15	2,3 Cl₂	C₂H₅	(CH₃)₂N—	Kp 135°/0,08 mm ¹H NMR J _{PCH-C} 14 Hz	E
2.16	2,3 F₂	C₂H₅	(CH₃)₂N—	Kp 118°/0,03 mm	
2.17	4-F	C₂H₅		klares braunes Oel	E/Z Mischung
2.18	4-F	C₂H₅		Kp 165/0,08 mm Smp. 68–71°	E
2.19	2-F	C₂H₅	(CH₃)₂N—	Kp 125°/0,14 mm	
2.20	3-F	C₂H₅	(CH₃)₂N—	Kp 114°/0,03 mm	

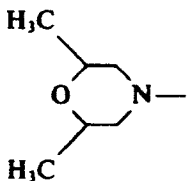
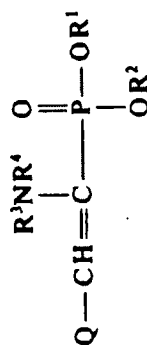



No	X	R ¹	R ³ NR ⁴	phys. Daten	Struktur ³¹ P NMR (CDCl ₃)
2.21	3-Cl	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—	Kp 133°/0,12 mm	
2.22	2-CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—	Kp 136°/0,12 mm	
2.23	3-CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—	Kp 130°/0,1 mm	E
2.24	4-CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—	Kp 130°/0,1 mm	E
2.25	2,3-OCF ₂ O—	CH ₃	(CH ₃) ₂ N—	klares hellgelbes Oel	
2.26	2-Cl	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—	Kp 123°/0,01 mm	
2.27	2,3,4,5,6-F ₅	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—	Kp 109°/0,03 mm	E
2.28	4 CH ₃ OC ₂ H ₄ —	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—		
2.29	2,3(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—		
2.30	2-OH, 3-CCl ₃	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—		
2.31	2 NO ₂	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—		
2.32	3-NO ₂	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—		
2.33	2,3(NO ₂) ₂	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—		
2.34	2,6(NO ₂) ₂	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—		
2.35	2,3-OCF ₂ O—	i-C ₃ H ₇	(CH ₃) ₂ N—	165°C/0,06 Torr	E
2.36	2,6(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—		
2.37	2,4(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—		
2.38	2,5(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—		
2.39	2,4 Cl ₂	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—		
2.40	2,6 Cl ₂	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—		
2.41	4-Phenoxy	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—		
2.42	4-(p-Fluor- phenoxy)	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—	n _D ²⁰ = 1.5060 (gelbes Oel)	
2.43	4-(p-Chlor- phenoxy)	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—	n _D ²⁰ = 1.5619 (gelbes Oel)	
2.44	4-(p-Brom- phenoxy)	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N—	n _D ²⁰ = 1.5722	
2.45	2,3-OCF ₂ O	C ₂ H ₅		gelbes Oel	E

Tabelle 3



No.	Q	- OR ¹ , - OR ²	R ³ NR ⁴	phys. Daten	Struktur	³¹ P NMR
3.01	Pyridin-3-yl	(C ₂ H ₅ O) ₂	BenzylN(CH ₃) -	J _{PCH-C} - 40 Hz	Z	15,93 ppm
3.02	Pyridin-3-yl	(C ₂ H ₅ O) ₂	BenzylN(CH ₃) -	J _{PCH-C} - 14 Hz	E	
3.03	Furan-2-yl	(C ₂ H ₅ O) ₂	(CH ₃) ₂ N -	Kp 130°/0,08 mm	E	
3.04	Thiophen-3-yl	(C ₂ H ₅ O) ₂	(CH ₃) ₂ N -	Kp 145°/0,1 mm J _{PCH-C} - 14 Hz	E	
3.05	1-Methylpyrrol-2-yl	(C ₂ H ₅ O) ₂	(CH ₃) ₂ N -	Kp 190°/0,08 mm		
3.06	Thiophen-2-yl	(C ₂ H ₅ O) ₂	(CH ₃) ₂ N -	klares oranges Oel		
3.07	Styryl	(C ₂ H ₅ O) ₂	(CH ₃) ₂ N -	Kp 175 - 180°/0,06 mm		
3.08	4-Fluorphenyl	C ₂ H ₅ O 4-Fluorbenzyloxy	(C ₂ H ₅) ₂ N -	braunes Oel		
3.09	PhO- 	(C ₂ H ₅ O) ₂	(CH ₃) ₂ N	klares gelbes Oel	E	
3.10	PhO- 	C ₂ H ₅ O				
3.11	Pyridin-2-yl	 (C ₂ H ₅ O) ₂	(CH ₃) ₂ N	Oel, ¹ H-NMR: POCH ₂ Ph 5,13 ppm)	E	
3.12	6-CH ₃ -Pyridin-2-yl	(C ₂ H ₅ O) ₂	(CH ₃) ₂ N	Kp 170°/0,1 Torr J _{PCH-C} - 15 Hz	E	
3.13	5-Phenoxy-pyridin-2-yl	(C ₂ H ₅ O) ₂	(CH ₃) ₂ N	Kp 141°/0,1 Torr	E	

No.	Q	- OR ¹ , - OR ²	R ³ NR ⁴	phys. Daten	Struktur	³¹ P NMR
3.14	1-(2,4,6-Trichlorphenyl)- 5-methylpyrazol-3-yl	(C ₂ H ₅ O) ₂	(CH ₃) ₂ N	n _D ²⁰ = 1,5679 (gelbes Öl)		
3.15	1-(2,4,6-Trichlorphenyl)- 3-methylpyrazol-5-yl	(C ₂ H ₅ O) ₂	(CH ₃) ₂ N			
3.16	2-Anilino-4-cyclopropyl- pyrimidin-6-yl	(C ₂ H ₅ O) ₂	(CH ₃) ₂ N			

3. Emulsions-Konzentrate

	a)	b)	c)	
Wirkstoff aus den Tabelle 2 oder 3	25%	40%	50%	5
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	5%	8%	6%	10
Ricinusöl-polyethylenglykolether (36 Mol Ethylenoxid)	5%	—	—	
Tributylphenoyl-polyethylenglykolether (30 Mol Ethylenoxid)	—	12%	4%	15
Cyclohexanon	—	15%	20%	
Xylolgemisch	65%	25%	20%	

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden. 20

4. Lösungen

	a)	b)	c)	d)	
Wirkstoff aus den Tabellen 2 oder 3	80%	10%	5%	95%	25
Ethylenglykol-monomethyl-ether	20%	—	—	—	
Polyethylenglykol MG 400	—	70%	—	—	30
N-Methyl-2-pyrrolidon	—	20%	—	—	
Epoxydiertes Kokosnußöl	—	—	1%	5%	
Benzin (Siedegrenzen 160—190° C)	—	—	94%	—	
(MG = Molekulargewicht)					35

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

5. Granulate

	a)	b)	
Wirkstoff aus den Tabelle 2 oder 3	5%	10%	
Kaolin	94%	—	45
Hochdisperse Kieselsäure	1%	—	
Attapulgit	—	90%	

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft. 50

6. Stäubemittel

	a)	b)	
Wirkstoff aus den Tabellen 2 oder 3	2%	5%	
Hochdisperse Kieselsäure	1%	5%	
Talkum	97%	—	60
Kaolin	—	90%	

Durch inniges Vermischen auf Trägerstoffe mit dem Wirkstoff erhält man gebrauchsfertige Stäubemittel. 65

Formulierungsbeispiel für feste Wirkstoffe der Formel I (% = Gewichtsprozent)

7. Spritzpulver

	a)	b)	c)
Wirkstoff aus den Tabellen 2 oder 3	25%	50%	75%
Na-Ligninsulfonat	5%	5%	—
Na-Laurylsulfat	3%	—	5%
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	—	6%	10%
Octylphenolpolyethylenglykolether (7—8 Mol Ethylenoxid)	—	2%	—
Hochdisperse Kieselsäure	5%	10%	10%
Kaolin	62%	27%	—

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

8. Emulsions-Konzentrat

Wirkstoff aus den Tabellen 2 oder 3	10%
Octylphenolpolyethylenglykolether (4—5 Mol Ethylenoxid)	3%
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3%
Ricinusölpolyglykolether (35 Mol Ethylenoxid)	4%
Cyclohexanon	30%
Xylolgemisch	50%

Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

9. Stäubemittel

	a)	b)
Wirkstoff aus den Tabellen 2 oder 3	5%	8%
Talkum	95%	—
Kaolin	—	92%

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägern vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

10. Extruder Granulat

Wirkstoff aus den Tabellen 2 oder 3	10%
Na-Ligninsulfonat	2%
Carboxymethylcellulose	1%
Kaolin	87%

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

11. Umhüllungs-Granulat

Wirkstoff aus den Tabellen 2 oder 3	3%
Polyethylenglykol (MG 200)	3%
Kaolin	94%
(MG = Molekulargewicht)	

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

12. Suspensions-Konzentrat

Wirkstoff aus den Tabellen 2 oder 3	40%	5
Ethylenglykol	10%	
Nonylphenolpolyethylenglykolether (15 Mol Ethylenoxid)	6%	
N-Ligninsulfonat	10%	10
Carboxymethylcellulose	1%	
37%ige wäßrige Formaldehyd-Lösung	0,2%	
Silikonöl in Form einer 75%igen wäßrigen Emulsion	0,8%	
Wasser	32%	15

Der fein gemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstopffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Biologische Beispiel

Die pflanzenwuchsregulierende Wirkung wird anhand folgender Versuche festgestellt.

Beispiel 13

Wuchshemmung bei diversen Testpflanzen

Die Pflanzen,
 Tomate (*Solanum lycopersicum*)
 Senf (*Sinapis alba*)
 Vogelmiere (*Stellaria media*)
 Bohne (*Phaseolus vulgaris*)
 Hafer (*Avena sativa*)
 Hirse (*Setaria italica*)
 Raigras (*Lolium perenne*)
 werden in Kunststofftöpfen mit sterilisierter Erde angesät und im Gewächshaus angezogen. Bewässerung, Temperaturregelung und Beleuchtung erfolgen nach Bedarf.

Ca. 2 Wochen nach der Ansaat findet die Applikation des Wirkstoffes in einer Aufwandmenge von 4 kg/ha statt als Spritzpulver 25%ig formuliert, in wäßriger Spritzbrühe. Die Wasseraufwandmenge ist 500 l/ha.

Ca. 2 Wochen nach der Applikation wird das Pflanzenwachstum beurteilt. Die Länge des Neuzuwachses im Vergleich zur Kontrolle wird visuell geschätzt.

Die Substanzen der Formel I zeigen besonders bei den dikotylen Pflanzen wie Tomate, Senf, Vogelmiere und Bohne eine deutliche Wuchshemmung.

Beispiel 14

Wuchshemmung bei Buschbohnen (*Phaseolus*)

Die Pflanzen werden in 11-cm-Kunststofftöpfen mit steriler Landerde, Torfsubstrat und Zonolit im Verhältnis 4,5 : 4,5 : 1 angesät und im Gewächshaus bei einer Tagestemperatur von 23°C und einer Nachttemperatur von 19°C angezogen. Die Beleuchtungsdauer ist ca. 13,5 Stunden/Tag bei einer Lichtintensität von mindestens 7000 Lux. Nach dem Ablauf wird auf 2 Pflanzen pro Topf ausgedünnt. Wenn die einteiligen Primärblätter ausgebildet sind, werden die sich danach bildenden apikalen Triebe abgeschnitten. 2—3 Tage darauf und ca. 14 Tage nach der Saat erfolgt die Applikation mit 0,1 bis 1,5 kg Wirkstoff/ha, aus einem 25%igen Spritzpulver formuliert und in wäßriger Spritzbrühe. Die Wasseraufwandmenge ist ca. 500 l/ha.

Ca. 2 Tage nach der Applikation findet die Auswertung statt. Hierbei wird die Höhe des Neuzuwachses gemessen und in % zum Durchschnitt der unbehandelten Kontrollen dargestellt. Die nekrotischen Schäden sind in % zur gesamten Blattfläche aufgeführt.

Einige Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Wirkstoff Verbindung Nr.	Neuzuwachs (% Kontr.) kg AS/ha			Nekrosen (% Blattfläche) kg AS/ha		
	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5
2.01	63	25	11	0	0	0
2.25	56	64	20	0	0	0
2.15	72	48	48	0	0	0

Beispiel 15

Wuchshemmung bei Sojabohnen (Glycine)

Die Ansaat der Sorte "Maple Arrow" erfolgt in 15-cm-Kunststofftöpfen mit steriler Landerde, Torfsubstrat und Zonolit im Verhältnis 4,5 : 4,5 : 1. Die Anzucht findet in der Klimakammer bei einer Tagestemperatur von 25°C und einer Nachttemperatur von 20°C statt. Die Beleuchtungsdauer ist 16 Stunden/Tag bei einer Lichtintensität von ca. 25 000 Lux. Nach dem Ablauf wird auf 4 Pflanzen pro Topf ausgedünnt. Im Stadium von 3 voll

entfalteten Primärblättern und ca. 20 Tage nach der Saat erfolgt die Applikation mit 0,1 kg bis 1,5 kg Wirkstoff/ha, in der Regel 25%ig formuliert in wäßriger Spritzbrühe. Die Wasseraufwandmenge ist ca. 500 l/ha. Nach der Behandlung werden die Pflanzen im Gewächshaus bei einer Tagestemperatur von 23°C und einer Nachttemperatur von 19°C aufgestellt. Die Beleuchtungsdauer ist ca. 13,5 Stunden/Tag bei einer Lichtintensität von mindestens 7000 Lux.

Ca. 14 Tage nach der Applikation findet die Auswertung statt. Hierbei wird die Höhe des Neuzuwachses gemessen und in % zum Durchschnitt der unbehandelten Kontrollen dargestellt. Die nekrotischen Schäden sind in % zur gesamten Blattfläche aufgeführt.

Einige Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Wirkstoff Verbindung Nr.	Neuzuwachs (% Kontr.) kg AS/ha			Nekrosen (% Blattfläche) kg AS/ha		
	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5
2.01	88	81	70	0	0	0
2.25	82	84	73	0	0	0
2.15	90	73	80	0	0	0

Beispiel 16

Wuchshemmung bei Sonnenblumen

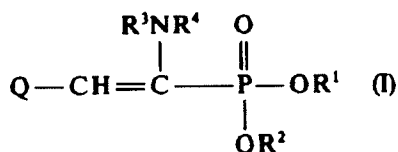
Die Aussaat der Sonnenblumen erfolgt im Gewächshaus in Kunststofftöpfen mit steriler Landerde. 4 Wochen nach der Saat, wenn die Sonnenblumenpflanzen ca. 10 cm hoch sind, werden sie mit durch Verdünnen eines 25% Spritzpulver hergestellten Spritzbrühen der Verbindung 2.01 in Aufwandmengen von 250, 500, 1000 und 1500 g Wirkstoff und 500 l Wasser pro Hektar gespritzt. Jede Aufwandmenge wird an 4 Töpfen wiederholt. Der Versuch wird 22 Tage nach dem Spritzen ausgewertet, indem die mittlere Wuchshöhe der Sonnenblumen jeder Aufwandmenge gemessen wird und mit derjenigen von unbehandelten Kontrollpflanzen (normales Wachstum 100%) verglichen wird.

Resultate für die Verbindung 2.01 als Beispiel sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Verbindung 2.01 Aufwandmenge	Sonnenblumen-Neuzuwachs Wuchshöhe	Wuchshemmung
0	100%	0%
250 g/ha	80%	20%
500 g/ha	55%	45%
1000 g/ha	25%	75%
1500 g/ha	15%	85%

Patentansprüche

1. Den Pflanzenwuchs regulierendes Mittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß es neben inerten Zutaten wie Trägerstoffen und Netzmitteln als Wirkstoff ein Phosphonyl-enamin der Formel I enthält,



worin

Q den Styryl-, Naphthyl- oder Phenylrest bedeuten, der unsubstituiert oder 1 – 5mal durch Halogen, einmal durch Methylendioxy – OCY₂O –, wobei Y Wasserstoff oder Halogen ist, oder ein- oder zweimal durch C₁ – C₄-Alkyl, C₁ – C₄-Dialkylamino, C₃ – C₆-Cycloalkyl, C₁ – C₄-Haloalkyl, C₁ – C₄-Alkoxy, C₁ – C₄-Alkylthio, C₁ – C₄-Haloalkoxy, Cyano, Nitro, Carboxyl oder C₁ – C₄-Alkoxy-carbonyl, einen Phenyl-, Phenoxy- oder Anilinrest, welcher seinerseits ein- bis dreimal durch Halogen, C₁ – C₄-Alkyl, C₁ – C₄-Haloalkyl, Alkoxy

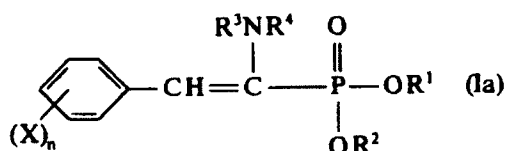
oder durch den Methylendioxyrest—OCY₂O— substituiert sein kann; oder Q ist ein ungesättigter, 5—6gliedriger Heterocyclus, der über ein Kohlenstoffatom gebunden ist, ein oder zwei Heteroatome Stickstoff, und/oder Schwefel oder Sauerstoff enthält und der ein- oder zweifach durch Halogen, C₁—C₄-Alkyl oder einmal durch C₃—C₆-Cycloalkyl oder einen Phenyl- oder Anilinrest der seinerseits ein- bis dreimal durch Halogen, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy oder die Methylendioxygruppe—OCY₂O— substituiert sein kann. 5

R¹ und R² unabhängig voneinander je Wasserstoff, C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₆-Haloalkyl, C₁—C₆-Hydroxyalkyl, C₂—C₆-Alkoxyalkyl, C₂—C₆-Alkylthioalkyl, C₃—C₆-Cycloalkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Haloalkenyl oder C₃—C₆-Alkynyl, einen Phenyl- oder Benzylrest, der unsubstituiert oder ein- bis dreimal durch Halogen, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Haloalkyl oder Alkoxy, substituiert ist; 10

R³ und R⁴ unabhängig voneinander je C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₆-Haloalkyl, C₂—C₆-Alkoxyalkyl, C₃—C₆-Cycloalkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Haloalkenyl, C₃—C₆-Alkynyl, einen Phenyl- oder Benzylrest der unsubstituiert oder ein- bis dreimal durch Halogen, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Haloalkyl oder C₁—C₄-Alkoxy substituiert ist; 15

R³ und R⁴ zusammen mit dem Stickstoffatom auch einen 5—6gliedrigen gesättigten Heterocyclus bilden, der noch ein zweites Stickstoffatom oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom enthalten kann und der unsubstituiert oder ein- oder zweimal durch C₁—C₄-Alkyl oder einmal durch den Phenyl- oder Benzylrest substituiert sein kann, der seinerseits unsubstituiert oder ein bis dreimal durch Halogen, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Haloalkyl oder C₁—C₄-Alkoxy substituiert sein kann, bedeuten, sowie das cis- oder trans-Isomer einer solchen Verbindung oder ein Salz mit einer pflanzenphysiologisch verträglichen Base oder Säure. 20

2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Wirkstoff ein Phosphonyl-enamin der Formel Ia enthält

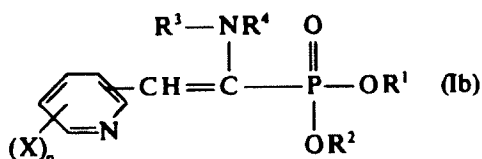


worin R¹, R², R³ und R⁴ die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben und n Null oder 1—3 und X Halogen, C₁—C₄-Alkyl, C₃—C₆-Cycloalkyl, C₁—C₄-Haloalkyl oder C₁—C₄-Alkoxy oder zwei benachbarte X auch die Methylendioxygruppe —OCY₂O—, worin Y Wasserstoff oder Halogen ist, bedeuten. 30

3. Mittel gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß n eine Zahl 1 bis 5 und X Halogen, Methyl, Halomethyl, Methoxy, Cyan oder Nitro oder zwei benachbarte X zusammen auch Methylendioxy oder Difluormethylendioxy bedeutet. 35

4. Mittel gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß n die Zahl 1 und X einen gegebenenfalls durch (X)_n substituierten Phenoxyrest bedeutet. 40

5. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Wirkstoff ein Phosphonyl-enamin der Formel Ib enthält, 45

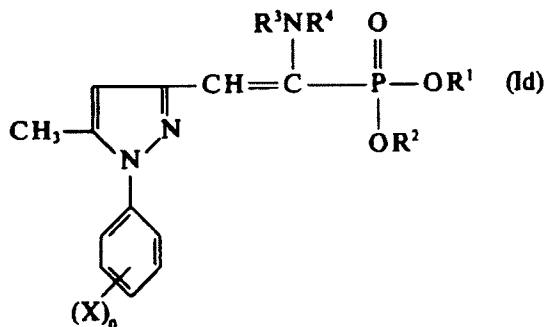


worin R¹, R², R³ und R⁴ die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben und n Null oder 1—3 und X Halogen, C₁—C₄-Alkyl, C₃—C₆-Cycloalkyl, C₁—C₄-Haloalkyl oder C₁—C₄-Alkoxy oder zwei benachbarte X auch die Methylendioxygruppe —OCY₂O—, worin Y Wasserstoff oder Halogen ist, bedeuten. 50

6. Mittel gemäß Anspruch 5, worin n eine Zahl 1 bis 4 und X Halogen, Methyl, Cyan bedeutet. 55

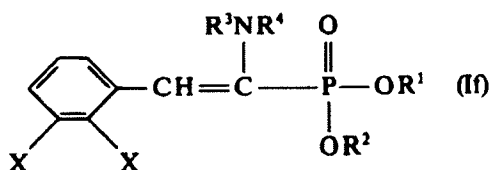
7. Mittel gemäß Anspruch 5, worin n die Zahl 1 und X einen gegebenenfalls durch (X)_n substituierten Phenoxyrest bedeutet. 60

8. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Wirkstoff ein Phosphonyl-enamin der Formel Id enthält, 65



worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die im Anspruch 1, gegebene Bedeutung haben.

9. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Wirkstoff ein Phosphonyl-enamin der Formel If enthält,



worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die in Anspruch 1, n und X die im Anspruch 2 gegebenen Bedeutung haben-

10. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Wirkstoff ein Phosphonyl-enamin der Gruppe

1-(2,3-Difluormethylenedioxyphenyl)-2-(dimethylamino)ethylen-2-(0,0-diethylphosphonat),

1-(2,3-Dichlorphenyl)-2-(dimethylamino)ethylen-2-(0,0-diethylphosphonat),

1-(2,3-Difluorphenyl)-2-(dimethylamino)ethylen-2-(0,0-diethylphosphonat),

1-(2,3-Methylenedioxyphenyl)-2-(dimethylamino)ethylen-(0,0-diethylphosphonat) und

1-(2,3-Difluormethylenedioxyphenyl)-2-(dimethylamino)ethylen-2-(0,0-dimethylphosphonat) enthält.

11. Verfahren zur Herstellung eines Mittels gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Phosphonyl-enamin der Formel I, Anspruch 1 mit geeigneten flüssigen oder festen Zusatzstoffen innig vermischt.

12. Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pflanzen oder Pflanzenteile mit einer wirksamen Menge eines Phosphonyl-enamin gemäß Anspruch 1 behandelt.

13. Verfahren zur Hemmung des Pflanzenwuchses von Nutzpflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pflanzen oder Pflanzenteile mit einer wirksamen Menge eines Phosphonyl-enamins gemäß Anspruch 1 behandelt.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13 in Kulturen wie Bohnen, Soja und Sonnenblumen.